

# WPI Abstract of JP-A-6-192506

L7 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD  
 AN 1994-210400 [26] WPIDS  
 DNC C1994-096187  
 TI Polypropylene moulding compsn. e.g. for car bumper or other trim - contg. random copolymer of ethylene with 1-butene or 1-octene having good impact resistance esp. at low temp., rigidity and heat resistance.  
 DC A17 A95  
 IN ISHIMOTO, A; SUGI, M; WAKUMOTO, H; YAMAGUCHI, M  
 PA (MITC) MITSUI PETROCHEMICAL IND LTD; (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD  
 CYC 9  
 PI EP 605180 A1 19940706 (199426)\* EN 17p  
 R: DE FR GB IT NL  
 JP 06192506 A 19940712 (199432) 11p <--  
 CA 2112021 A 19940623 (199433)  
 JP 2618169 B2 19970611 (199728) 11p  
 US 5639816 A 19970617 (199730) 9p  
 US 5639829 A 19970617 (199730) 9p  
 EP 605180 B1 19970806 (199736) EN 17p  
 R: DE FR GB IT NL  
 DE 69312897 E 19970911 (199742)  
 KR 128035 B1 19980404 (200009)  
 ADT EP 605180 A1 EP 1993-310382 19931221; JP 06192506 A JP 1992-342169 19921222; CA 2112021 A CA 1993-2112021 19931221; JP 2618169 B2 JP 1992-342169 19921222; US 5639816 A Cont of US 1993-167212 19931216, US 1995-487587 19950607; US 5639829 A Div ex US 1993-167212 19931216, US 1995-486641 19950607; EP 605180 B1 EP 1993-310382 19931221; DE 69312897 E DE 1993-612897 19931221, EP 1993-310382 19931221; KR 128035 B1 KR 1993-28543 19931220  
 FDT JP 2618169 B2 Previous Publ. JP 06192506; DE 69312897 E Based on EP 605180  
 PRAI JP 1992-342169 19921222  
 AN 1994-210400 [26] WPIDS  
 AB EP 605180 A UPAB: 19940817  
 Polypropylene (PP) compsn. (I) comprises 95-55 (wt.%) PP and 5-45% random copolymer (II) of ethylene with either (IIA) 15-25 mole-% 1-butene or (IIB) 8-20 mole-% 1-octene. (II) has an intrinsic viscosity (IV) of 1.5-3.5 dl/g (in decalin); m.pt. (Im) not higher than (IIA) 60, (IIB) 80 deg. C (DSC); Tg not higher than -50 deg.C; crystallinity less than 20% (x-ray diffractometry); and randomness parameter (B value) of 1.0-1.4 (13C-NMR spectroscopy).  
 Pref. (I) contains up to 15% propylene copolymer with 30-60 mole-% ethylene (IV = 2-12 dl/g), opt. as block copolymer with the PP; and 5-20% inorganic filler, pref. talc. The PP is prepd. using a Ziegler-Natta-type catalyst, pref. prepolymerised with 3-methyl-1-butene.  
 USE/ADVANTAGE - (I) is useful for e.g. car interior or exterior trim, eg. bumpers and has good impact resistance, esp. at low temp., rigidity and heat resistance.  
 Dwg.O/O  
 ABEQ US 5639816 A UPAB: 19970723  
 A polypropylene composition comprising:  
 (A) polypropylene in an amount of 95 to 55 parts by weight; and

(B-1) an ethylene/1-butene random copolymer in an amount of 5 to 45 parts by weight, provided that (A)+(B-1) is 100 parts by weight, said ethylene/1-butene random copolymer having a content of units derived from 1-butene in the range of 15 to 25% by mol, an intrinsic viscosity ( $\eta$ ) of 1.5 to 3.5 dl/g as measured in decalin at 135 deg. C., a melting point of not higher than 60 deg. C. as measured by a differential scanning calorimeter (DSC) as the main peak, a glass transition temperature ( $T_g$ ) of not higher than -50 deg. C., a crystallinity of less than 20% as measured by X-ray diffractometry, and a randomness parameter B value of 1.0 to 1.4 as measured by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy.

Dwg.0/0

ABEQ US 5639829 A UPAB: 19970723

A polypropylene composition moulded article comprising:

(A) polypropylene in an amount of 85 to 65 parts by weight; and

(B-1) an ethylene/1-butene random copolymer in an amount of 15 to 35 parts by weight, provided that (A)+(B-1) is 100 parts by weight, said ethylene/1-butene random copolymer having a content of units derived from 1-butene in the range of 18 to 20% by mol, an intrinsic viscosity ( $\eta$ ) of 1.5 to 3.5 dl/g as measured in decalin at 135 deg. C., a melting point of not higher than 50 deg. C. as measured by a differential scanning calorimeter (DSC) as the main peak, a glass transition temperature ( $T_g$ ) of not higher than -50 deg. C., a crystallinity of less than 10% as measured by X-ray diffractometry, and a randomness parameter B value of 1.0 to 1.4 as measured by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy.

ABEQ EP 605180 B UPAB: 19970909

A polypropylene composition comprising: (A) a polypropylene; and (B-1) an ethylene/1-butene random copolymer having a content of 1-butene derived units from 15 to 25% by molecule, an intrinsic viscosity ( $\eta$ ) of 1.5 to 3.5 dl/g as measured in decalin at 135 deg. C, a melting point of not higher than 60 deg. C as measured by a differential scanning calorimeter (DSC) as the main peak, a glass transition temperature ( $T_g$ ) of not higher than -50°C, a crystallinity of less than 20% as measured by X-ray diffractometry, and a randomness parameter (B value) of 1.0 to 1.4 as measured by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy wherein PE and PB are the molar fraction of the ethylene component and the molar fraction of the 1-butene component respectively, and PBE is the molar fraction of the 1-butene/ethylene chain in all the dyad chains; the weight ratio of (A):(B-1) being from 95:5 to 55:45.

Dwg.0/0

JP-A-6-192506

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192506

(43)公開日 平成 6 年(1994) 7 月12日

|                          |       |          |     |        |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 23/12            | L C D | 7107-4 J |     |        |
| // (C 0 8 L 23/12        |       |          |     |        |
| 23: 08                   |       |          |     |        |
| 23: 16)                  |       |          |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 11 頁)

|          |                    |         |  |
|----------|--------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-342169        | (71)出願人 | 000005887<br>三井石油化学工業株式会社<br>東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 |
| (22)出願日  | 平成 4 年(1992)12月22日 | (72)発明者 | 山 口 昌 賢<br>山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号<br>三井石油化学工業株式会社内 |
|          |                    | (72)発明者 | 石 本 昭 夫<br>山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号<br>三井石油化学工業株式会社内 |
|          |                    | (72)発明者 | 涌 本 浩<br>山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号<br>三井石油化学工業株式会社内   |
|          |                    | (74)代理人 | 弁理士 鈴木 俊一郎   |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】剛性、耐熱性に優れるとともに耐衝撃性特に低温における耐衝撃性にも優れたポリプロピレン組成物。

【構成】(A)ポリプロピレン; 95~55重量部と、  
(B-1)1-ブテンから誘導される構成単位が15~25モル%であるエチレン・1-ブテンランダム共重合体; または (B-2)1-オクテンから誘導される構成単位が8~20モル%であるエチレン・1-オクテンランダム共重合体; 5~45重量部とからなる。(B-1)および(B-2)は、デカリン極限粘度 $[\eta]$ が1.5~3.5dl/gであり、DSC法により主ピークとして測定される融点が(B-1)は60℃以下でありまた(B-2)は80℃以下であり、ガラス転移温度(Tg)が-50℃以下であり、X線回折法によって測定される結晶化度が20%未満であり、<sup>13</sup>C-NMR法により求められるランダム性パラメータ(B値)が1.0~1.4である。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリプロピレン；95～55重量部と、

(B-1) 1-ブテンから誘導される構成単位が15～25モル％であり、

デカリン極限粘度 $[\eta]$ が1.5～3.5dl/gであり、

DSC法により主ピークとして測定される融点が60℃以下であり、

ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-50℃以下であり、

X線回折法によって測定される結晶化度が20%未満であり、かつ<sup>13</sup>C-NMR法により求められるランダム性パラメータ(B値)が1.0～1.4であるエチレン・1-ブテンランダム共重合体；5～45重量部とからなることを特徴とするポリプロピレン組成物。

【請求項2】 (A) ポリプロピレン；95～55重量部と、

(B-1) 1-ブテンから誘導される構成単位が15～25モル％であり、

デカリン極限粘度 $[\eta]$ が1.5～3.5dl/gであり、

DSC法により主ピークとして測定される融点が60℃以下であり、

ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-50℃以下であり、

X線回折法によって測定される結晶化度が20%未満であり、かつ<sup>13</sup>C-NMR法により求められるランダム性パラメータ(B値)が1.0～1.4であるエチレン・1-ブテンランダム共重合体；5～45重量部と、

(C) エチレンから誘導される構成単位が30～60モル％であり、

デカリン極限粘度 $[\eta]$ が2～12dl/gであるプロピレン・エチレン共重合体；5～15重量部とからなることを特徴とするポリプロピレン組成物。

【請求項3】 (A) ポリプロピレン；95～55重量部と、

(B-2) 1-オクテンから誘導される構成単位が8～20モル％であり、

デカリン極限粘度 $[\eta]$ が1.5～3.5dl/gであり、

DSC法により主ピークとして測定される融点が80℃以下であり、

ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-50℃以下であり、

X線回折法によって測定される結晶化度が20%未満であり、かつ<sup>13</sup>C-NMR法により求められるランダム性パラメータ(B値)が1.0～1.4であるエチレン・1-オクテンランダム共重合体；5～45重量部とからなることを特徴とするポリプロピレン組成物。

【請求項4】 (A) ポリプロピレン；95～55重量部と、

(B-2) 1-オクテンから誘導される構成単位が8～20

モル％であり、

デカリン極限粘度 $[\eta]$ が1.5～3.5dl/gであり、

DSC法により主ピークとして測定される融点が80℃以下であり、

ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-50℃以下であり、

X線回折法によって測定される結晶化度が20%未満であり、かつ<sup>13</sup>C-NMR法により求められるランダム性パラメータ(B値)が1.0～1.4であるエチレン・1-オクテンランダム共重合体；5～45重量部と、

(C) エチレンから誘導される構成単位が30～60モル％であり、

デカリン極限粘度 $[\eta]$ が2～12dl/gであるプロピレン・エチレン共重合体；5～15重量部とからなることを特徴とするポリプロピレン組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、剛性、耐熱性に優れるとともに耐衝撃性特に低温における耐衝撃性にも優れたポリプロピレン組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリプロピレンからなる成形品は、剛性、耐熱性、表面光沢性などに優れており、広い用途に使用されている。

【0003】一方ポリプロピレンは、通常結晶性であり、耐衝撃性特に低温における耐衝撃性に劣り、このため用途が限定されるという問題点があった。このようなポリプロピレンの耐衝撃性を向上させるには、従来、ポリプロピレンに、ポリエチレンを配合したり、あるいはポリイソブチレン、ポリブタジエン、非晶性エチレン・プロピレン共重合体などのゴム状物質を配合していた。これらのうちでも、非晶性あるいは低結晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いる場合が多い。

【0004】しかしながら本発明者らは、このような非晶性あるいは低結晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体とポリプロピレンとからなるポリプロピレン組成物について研究した結果、非晶性あるいは低結晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体は耐衝撃性改良効果が小さく、耐衝撃性を改善するためにはポリプロピレン組成物中にエチレン・プロピレンランダム共重合体を多量に含有させる必要がある。このためこのポリプロピレン組成物では、耐衝撃性が改善されるが、剛性、耐熱性および表面硬度は大きく低下してしまう傾向にある。一方ポリプロピレン組成物中へのエチレン・プロピレンランダム共重合体の配合量を少量にして、剛性、耐熱性および表面硬度を保持しようとする、低温における耐衝撃性が十分に改善されないという問題点があった。

【0005】このような非晶性あるいは低結晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体に代えて、他のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体をポリプロピレンに配合し

(3)

て耐衝撃性に優れたポリプロピレン組成物を得ようとする試みもなされている。たとえば特公昭58-25693号公報、特公昭58-38459号公報には、結晶性ポリプロピレンと、1-ブテンから誘導される構成単位が15モル%以下であるエチレン・1-ブテン共重合体とを含む組成物が開示されており、また特開昭61-243842号公報には、結晶性ポリプロピレンと、チタン不均一系触媒を用いて得られるエチレン・1-ブテン共重合体とを含むポリプロピレン組成物が開示されている。これら公報に開示されているポリプロピレン組成物は、耐衝撃性、剛性が改善されているが低温における耐衝撃性はさらなる向上が望まれている。

【0006】また特公昭63-42929号公報には、結晶性ポリプロピレンと、1-ブテンから誘導される構成単位が25～10重量%でありかつ極限粘度 $[\eta]$ が1.5dl/g以下であるエチレン・1-ブテン共重合体とを含むポリプロピレン組成物が開示されているが、このポリプロピレン組成物は耐衝撃性が不十分である。

【0007】さらに特開平3-250040号公報においては、1-ブテンから誘導される構成単位が10～90重量%のエチレン・1-ブテンブロック共重合体をポリプロピレンの耐衝撃性として用いているが、このエチレン・1-ブテンブロック共重合体はポリプロピレンとの相溶性に劣っており、耐衝撃性改良効果は不十分である。

【0008】このため剛性、耐熱性に優れるとともに耐衝撃性特に低温における耐衝撃性にも優れたポリプロピレン組成物の出現が望まれている。本発明者は上記のような従来技術に鑑みて研究した結果、ポリプロピレンと特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とからなるポリプロピレン組成物は、剛性、耐熱性に優れるとともに、耐衝撃性特に低温における耐衝撃性にも著しく優れていることを見出して本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明の目的】本発明は、剛性、耐熱性に優れるとともに耐衝撃性特に低温における耐衝撃性にも優れたポリプロピレン組成物を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】本発明に係る第1のポリプロピレン組成物は、(A)ポリプロピレン；95～55重量部と、

(B-1) 1-ブテンから誘導される構成単位が15～25モル%であり、デカリン極限粘度 $[\eta]$ が1.5～3.5dl/gであり、DSC法により主ピークとして測定される融点が60℃以下であり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-50℃以下であり、X線回折法によって測定される結晶化度が20%未満であり、かつ<sup>13</sup>C-NMR法により求められるランダム性パラメータ(B値)が1.0～1.4であるエチレン・1-ブテンランダム共重合体；5～45重量部とからなることを特徴としている。

【0011】本発明に係る第2のポリプロピレン組成物は、(A)ポリプロピレン；95～55重量部と、(B-

2) 1-オクテンから誘導される構成単位が8～20モル%であり、デカリン極限粘度 $[\eta]$ が1.8～3.5dl/gであり、DSC法により主ピークとして測定される融点が80℃以下であり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-50℃以下であり、X線回折法によって測定される結晶化度が20%未満であり、かつ<sup>13</sup>C-NMR法により求められるランダム性パラメータ(B値)が1.0～1.4であるエチレン・1-オクテンランダム共重合体；5～45重量部とからなることを特徴としている。

【0012】上記のようなポリプロピレン組成物は、さらに、(C)エチレンから誘導される構成単位が30～60モル%であり、デカリン極限粘度 $[\eta]$ が2～12dl/gであるプロピレン・エチレン共重合体；5～15重量部を含有していてもよい。

【0013】

【発明の具体的な説明】本発明に係るポリプロピレン組成物について具体的に説明する。本発明に係るポリプロピレン組成物は、(A)ポリプロピレンと、特定の(B-1)エチレン・1-ブテン共重合体とからなるか、または(A)ポリプロピレンと特定の(B-2)エチレン・1-オクテン共重合体とからなる。

【0014】(A)ポリプロピレン

本発明で用いられる(A)ポリプロピレンとしては、プロピレンの単独重合体またはプロピレン以外のオレフィンから誘導される構成単位を10モル%以下の量で含有するプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が挙げられる。

【0015】このようなオレフィンとしては、たとえば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、ジエチル-1-ブテン、トリメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、エチル-1-ペンテン、プロピル-1-ペンテン、ジメチル-1-ペンテン、メチルエチル-1-ペンテン、ジエチル-1-ヘキセン、トリメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、メチルエチル-1-ヘプテン、トリメチル-1-ヘプテン、ジメチルオクテン、エチル-1-オクテン、メチル-1-ノネン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどが挙げられる。

【0016】プロピレンとこれらオレフィンとの共重合体は、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。またプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンの単独重合体または共重合体を、触媒に予備重合し、次いでこの予備重

(4)

合触媒にプロピレンを重合させることにより得られるものであってもよい。

【0017】本発明では、(A) ポリプロピレンとして、プロピレン単独重合体が好ましい。本発明で用いられる(A) ポリプロピレンは、ASTM-D1238に準拠して、230℃、2160g荷重下で測定されるメルトフローレート(MFR)が、0.1~200g/10分、好ましくは、0.3~100g/10分である。

【0018】上記のようなMFRを有する(A) ポリプロピレンを含むポリプロピレン組成物は、流動性に優れ、大型成形品の成形も容易である。なおメルトフローレートが上記よりも大きいポリプロピレンを含有するポリプロピレン組成物は、衝撃強度に劣る。

【0019】上記のようなポリプロピレンは、種々の方法により製造することができるが、通常の立体規則性触媒を用いて製造することができる。具体的には、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とさらに必要に応じて電子供与体とから形成される触媒を用いて製造することができる。

【0020】この方法で使用される固体状チタン触媒成分としては、三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物を、比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上の担体に担持してなるチタン触媒成分、あるいはマグネシウム、ハロゲン、電子供与体(好ましくは芳香族カルボン酸エステルまたはアルキル基含有エーテル)およびチタンを必須成分とし、比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上の担体に担持されたチタン触媒成分が挙げられる。特に後者の担体付触媒成分を用いて製造したポリプロピレンが好適である。

【0021】また有機金属化合物触媒成分としては、有機アルミニウム化合物が好ましく、有機アルミニウム化合物としては具体的に、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドなどが挙げられる。なお有機アルミニウム化合物は、使用するチタン触媒成分の種類に合わせて適宜選択することができる。

【0022】電子供与体としては、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ケイ素原子あるいはホウ素原子などを有する有機化合物を使用することができ、好ましくは上記のような原子を有するエステル化合物およびエーテル化合物などが挙げられる。

【0023】このような触媒は、さらに共粉碎等の手法により活性化されてもよい。また上述のようにオレフィンが前重合されていてもよい。なお上記のような担体付き触媒成分を用いたポリプロピレンの製造方法は、例えば特開昭50-108385号、特開昭50-126590号、特開昭51-20297号、特開昭51-28189号、特開昭52-151691号などの公報に詳細が記載されており、またプロピレンブロック共重合体の製造方法は、たとえば特開昭52-98045号公

報、特公昭57-26613号公報などに詳細が記載されている。本発明においてもこれらに記載されている技術を利用することができる。

【0024】(B-1) エチレン・1-ブテンランダム共重合体

本発明で用いられる(B-1) エチレン・1-ブテンランダム共重合体は、1-ブテンから誘導される構成単位を15~25モル%、好ましくは18~20モル%の量で含有している。

【0025】本発明で用いられる1-ブテンから誘導される構成単位を上記のような量で含有する(B-1) エチレン・1-ブテンランダム共重合体のガラス転移温度は、-50℃以下、好ましくは-60℃以下である。また融点は、60℃以下、好ましくは50℃以下である。なおこの融点は、DSC法により主ピークとして測定される。

【0026】本発明で用いられる(B-1) エチレン・1-ブテンランダム共重合体は、135℃、デカリン中で測定される極限粘度[η]が、1.5~3.5dl/g、好ましくは2.0~3.0dl/gである。

【0027】X線回折法によって測定される結晶化度は、20%未満、好ましくは10%以下である。また本発明で用いられる(B-1) エチレン・1-ブテンランダム共重合体は、<sup>13</sup>C-NMR法により求められる共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータ(B値)が1.0~1.4である。

【0028】このような(B-1) エチレン・1-ブテンランダム共重合体におけるB値は、共重合体鎖中における各モノマーから誘導される構成単位の組成分布状態を表す指標であり、共重合体中の全dyad連鎖に対するエチレン-1-ブテン交互連鎖のモル分率を、エチレン含量(モル分率)と1-ブテン含量(モル分率)との積の2倍で割ったものである。すなわちB値は、下記式で求められる。

【0029】

【数1】

$$B = \frac{P_{BE}}{2P_B \cdot P_E}$$

【0030】(式中、P<sub>E</sub> およびP<sub>B</sub> は、それぞれエチレン・1-ブテン共重合体中に含有されるエチレン成分のモル分率および1-ブテン成分のモル分率を示し、P<sub>BE</sub>は全dyad連鎖の1-ブテン-エチレン連鎖のモル分率を示す。)このようなP<sub>E</sub>、P<sub>B</sub> およびP<sub>BE</sub>値は、具体的には、下記のようにして求められる。

【0031】10mmφの試料管中で約200mgのエチレン・1-ブテン共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させ、この試料の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを下記の測定条件下に測定する。

【0032】測定温度：120℃、  
測定周波数：25.05MHz、

(5)

スペクトル幅：1500Hz、フィルタ幅：1500Hz、

パルス繰り返し時間：4.2sec、パルス幅：7μsec、

積算回数：2000～5000回。

【0033】 $P_E$ 、 $P_B$  および  $P_{BE}$  値は、上記のようにして測定される $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから、G. J. Ray (Macromolecules, 10, 773(1977))、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353(1982))、J. Polymer Science, Polymer Physics Ed., 11, 275(1973))、K. Kimura (Polymer, 25, 441(1984)) らの報告に基づいて求めることができる。

【0034】なおこのB値は、エチレン・1-ブテンランダム共重合体が完全交互共重合体であると2となり、完全ブロック共重合体であると0となる。このB値が1.0よりも小さい(B-1)エチレン・1-ブテンランダム共重合体を含むポリプロピレン組成物は、耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0035】上記のような(B-1)エチレン・1-ブテンランダム共重合体は、ポリプロピレンとの相溶性に優れ、この共重合体を含有してなるポリプロピレン組成物は、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、しかも流動性にも優れているため、外観に優れた成形品を形成することができる。

【0036】上記のような(B-1)エチレン・1-ブテンランダム共重合体は、公知のパナジウム系触媒またはメタロセン系触媒を用いて製造することができる。

#### (B-2) エチレン・1-オクテンランダム共重合体

本発明で用いられる(B-2)エチレン・1-オクテンランダム共重合体は、1-オクテンから誘導される構成単位を8～20モル%、好ましくは10～15モル%の量で含有している。

【0037】本発明で用いられる1-オクテンから誘導される構成単位を上記のような量で含有する(B-2)エチレン・1-オクテンランダム共重合体のガラス転移温度は、-50℃以下、好ましくは-60℃以下である。また融点は80℃以下、好ましくは70℃以下である。なおこの融点は、DSC法により主ピークとして測定される。

【0038】本発明で用いられる(B-2)エチレン・1-オクテンランダム共重合体は、135℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、1.5～3.5dl/g、好ましくは2.0～3.0dl/gである。

【0039】X線回折法によって測定される結晶化度は、20%未満、好ましくは10%以下である。また本発明で用いられる(B-2)エチレン・1-オクテンランダム共重合体は、 $^{13}\text{C}$ -NMR法により求められる共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータ(B値)が1.0～1.4である。

【0040】このような(B-2)エチレン・1-オクテン

ランダム共重合体におけるB値は、前記(B-1)エチレン・1-ブテンランダム共重合体において説明したB値と同様にして、下記式から求められる。

【0041】

【数2】

$$B = \frac{P_{BO}}{2P_B \cdot P_O}$$

【0042】(式中、 $P_E$  および  $P_O$  は、それぞれエチレン・1-オクテン共重合体中に含有されるエチレン成分のモル分率および1-オクテン成分のモル分率を示し、 $P_{OE}$ は全dyad連鎖の1-オクテン-エチレン連鎖のモル分率を示す。)このB値が1.0よりも小さい(B-2)エチレン・1-オクテンランダム共重合体を含むポリプロピレン組成物は、耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0043】上記のような(B-2)エチレン・1-オクテンランダム共重合体は、ポリプロピレンとの相溶性に優れ、この共重合体を含有してなるポリプロピレン組成物は、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、しかも流動性にも優れているため、外観に優れた成形品を形成することができる。

【0044】上記のような(B-2)エチレン・1-オクテンランダム共重合体は、公知のパナジウム系触媒またはメタロセン系触媒を用いて製造することができる。

#### ポリプロピレン組成物

本発明に係る第1のポリプロピレン組成物は、上記

(A)ポリプロピレンを、95～55重量部、好ましくは85～65重量部の量で、(B-1)エチレン・1-ブテンランダム共重合体を、5～45重量部、好ましくは15～35重量部の量で含有している。

【0045】また本発明に係る第2のポリプロピレン組成物は、上記(A)ポリプロピレンを、95～55重量部、好ましくは85～65重量部の量で、(B-2)エチレン・1-オクテンランダム共重合体を、5～45重量部、好ましくは15～35重量部の量で含有している。

【0046】このような本発明に係るポリプロピレン組成物は、剛性、耐熱性に優れるとともに、耐衝撃性特に低温における耐衝撃性にも優れている。さらに本発明に係るポリプロピレン組成物は、(C)プロピレン・エチレンランダム共重合体を5～15重量部、好ましくは5～10重量部の量で含有していてもよい。

【0047】本発明で用いられる(C)プロピレン・エチレンランダム共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を30～60モル%、好ましくは35～45モル%の量で含有している。

【0048】このような(C)プロピレン・エチレンランダム共重合体は、135℃、デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、2～12dl/g、好ましくは3～6dl/gである。

【0049】(C)プロピレン・エチレンランダム共重

(6)

合体を含むポリプロピレン組成物は、耐衝撃性および剛性にも優れており、流動性にも優れている。なお本発明に係るポリプロピレン組成物中の(A)ポリプロピレンと(C)プロピレン・エチレンランダム共重合体とは、ポリプロピレンとプロピレン・エチレンランダム共重合体とのブロック共重合体として製造されたものであってもよい。

【0050】本発明に係るポリプロピレン組成物は、必要に応じて無機充填剤を含有していてもよい。無機充填剤は、組成物中に好ましくは5～20重量%の量で含有される。

【0051】このような無機充填剤としては、具体的に、微粉末タルク、炭酸カルシウム、塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカーなどが挙げられる。

【0052】本発明に係るポリプロピレン組成物は、さらに本発明の目的を損なわない範囲で、ポリエチレン(PE)、耐熱安定剤、芳香族カルボン酸アルミニウム塩、芳香族リン酸エステル塩、ジベンジリデンソルビトール等の核剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、他の重合体、無機充填材、他有機充填剤、上記組成以外のプロピレン・エチレンランダム共重合体(EPR)などを含有していてもよい。

【0053】本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記各成分を同時に、または逐次的にたとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダー等に装入して、混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練することによって得られる。

【0054】これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質のポリプロピレン組成物を得ることができて好ましい。

【0055】

【発明の効果】本発明に係るポリプロピレン組成物は、

剛性、耐熱性に優れるとともに耐衝撃性特に低温における耐衝撃性にも優れている。

【0056】このような本発明に係るポリプロピレン組成物は、広範な用途に利用することができ、バンパーなどの自動車用内外装材用途にも好適に用いられる。

【0057】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0058】なお下記実施例において、各物性は以下のようにして測定した。

(1) MFR ASTM D1238に準拠した。

条件：230℃、2.16kg

(2) 曲げ弾性率(FM) ASTM D790に準拠した。

【0059】試験片 12.7(幅)×6.4(厚さ)×127(長さ)

スパン間 100mm

曲げ速度 2mm/分

(3) アイゾット衝撃強度(IZ)

ASTM D256に準拠した

温度 -30℃

試験片 12.7(幅)×6.4(厚さ)×64(長さ)

ノッチは機械加工

【0060】

【実施例1～9】表2に示すポリプロピレン組成物を、樹脂温度200℃、金型温度40℃の条件下に射出成形機にて、ASTM試験片を成形して、上記の物性を測定した。

【0061】結果を表2に示す。なおポリプロピレン組成物を調製する際に用いた各成分は以下のとおりであり、各成分の物性を表1に示す。

【0062】

【表1】



(7)

表1

| 成分                                  | MFR<br>g/10分           | 構成単位             | $[\eta]$<br>dl/g | T <sub>m</sub><br>℃ | T <sub>g</sub><br>℃ | 結晶化度<br>% | B 値 |
|-------------------------------------|------------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|-----------|-----|
| (A)<br>PP-A<br>PP-B<br>PP-C<br>PP-D | 25<br>15<br>15.5<br>22 | エチレン:<br>8.0モル%  |                  |                     |                     |           |     |
| (B-1)<br>EBR-1                      |                        | 1-ブテン:<br>1.9モル% | 2.5              | 30                  | -64                 | 2         | 1.1 |
| (B-2)<br>EOR                        |                        | 1-ブテン:<br>1.3モル% | 2.3              | 40                  | -64                 | 2         | 1.1 |
| (C)<br>PER-1                        |                        | エチレン:<br>4.0モル%  | 3.0              |                     |                     |           |     |
| 他の成分<br>EBR-2                       |                        | 1-ブテン:<br>1.1モル% | 1.8              | 73                  | -53                 | 20        | 1.1 |
| EPR                                 |                        | エチレン:<br>8.0モル%  | 2.6              |                     |                     |           |     |

【0063】(A) ポリプロピレン

(1) PP-A: 三井石化(株)製ポリプロピレン、HY POL J800を用いた。

【0064】(2) PP-B: 以下のようにして製造された高結晶性ホモポリプロピレン。

#### 触媒の調製

無水塩化マグネシウム95.2g、デカン442mlおよび2-エチルヘキシルアルコール390.6gを130℃で2時間加熱して均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸21.3gを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸をこの均一溶液に溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、この均一溶液75mlを-20℃に保持した四塩化チタン200mlに1時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、この混合液を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところで、フタル酸ジイソブチル(DIBP)5.22gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌下保持した。2時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱した。

【0065】反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃デカンおよびヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分

[A]はデカンスラリーとして保存した。

#### 【0066】重合

内容積17リットルのオートクレーブに室温プロピレン雰囲気下で、プロピレンを4kg、水素を45リットル導入し、60℃に昇温した後トリエチルアルミニウム5.0ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPMS)5.0ミリモル、上記固体状チタン触媒成分[A]をTi原子に換算して0.05ミリモル添加し、70℃にさらに昇温し、この温度で40分間重合反応を行った。反応終了後、直ちに少量のエタノールを系内に添加して触媒を分解し、未反応のプロピレンと水素を除去して、白色粉末状固体1515gを得た。

【0067】得られたポリプロピレンは、MFRが15g/10分であった。

(3) PP-C: 前重合触媒を用いて製造された高結晶性ホモポリプロピレン。

#### 触媒の前重合

2リットルの耐圧オートクレーブに、窒素雰囲気下20℃で精製ヘキサン1リットル、トリエチルアルミニウム100ミリモル、メチルトリメトキシシラン(TMMS)100ミリモルおよび上記固体状チタン触媒成分[A]をチタン原子換算で10ミリモル加え攪拌混合した後、3-メチル-1-ブテン115gを添加し20℃を保

(8)

持したまま2時間攪拌下予備重合反応を行った。反応終了後、上澄み液を除去し、精製ヘキサンで2回洗浄を行い、この後精製デカンで再懸濁して、触媒ビンに全量移液して前重合触媒を得た。

#### 【0068】重合

この前重合触媒を用いて、ポリプロピレン-Bと同様にして、ホモポリプロピレンを重合した。

【0069】得られたポリプロピレンは、MFRが15.5g/10分であった。

(4) P P-D: 以下のようにして製造されたブロックポリプロピレン。

内容積17リットルのオートクレーブをプロピレンで十分に置換し、プロピレンを4kg、水素を60リットル導入し、60℃に昇温した後トリエチルアルミニウム5.0ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン(DCPMS)5.0ミリモル、上記固体状チタン触媒成分[A]をTi原子に換算して0.05ミリモル添加し、80℃で1時間重合した。

【0070】液体プロピレンを除去した後、60℃でエチレンおよびプロピレン混合ガスをそれぞれ100リットル、150リットルを150分で添加した。未反応の混合ガスを除去し、白色粉末状固体2.1kgを得た。

【0071】このようにして得られたブロックポリプロピレンは、MFRが22g/10分であり、エチレンから誘導される構成単位が8.0重量%、常温n-デカン可溶量が11.1重量%、可溶部の極限粘度 $[\eta]$ は3.0dl/gであった。

(B-1) エチレン・1-ブテンランダム共重合体

EBR-1: 1-ブテンから誘導される構成単位: 19モル%

極限粘度 $[\eta] = 2.5 \text{ dl/g}$

(B-2) エチレン・1-オクテンランダム共重合体

EOR: 1-オクテンから誘導される構成単位: 13

モル%

極限粘度 $[\eta] : 2.3 \text{ dl/g}$

(C) プロピレン・エチレンランダム共重合体

PER-1: エチレンから誘導される構成単位: 40モル%

極限粘度 $[\eta] = 3.0 \text{ dl/g}$

その他

EBR-2: 1-ブテンから誘導される構成単位: 11モル%

極限粘度 $[\eta] = 1.8 \text{ dl/g}$

EPR (エチレン・プロピレンランダム共重合体): エチレンから誘導される構成単位: 80モル%

極限粘度 $[\eta] = 2.6 \text{ dl/g}$

ポリエチレン: 三井石化(株)製 ハイゼックス1300J

タルク: 平均粒径  $2.5 \mu\text{m}$

粒径 $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有率 3重量%

【0072】

【比較例1~5】表2に示すポリプロピレン組成物を、実施例と同様にして成形して、物性を測定した。なお各成分の物性は、表1に示す。

【0073】結果を表2に示す。

【0074】

【実施例9~11】表2に示すポリプロピレン組成物を、樹脂温度200℃、金型温度40℃の条件下に射出成形機にて、ASTM試験片を成形して、上記の物性を測定した。

【0075】結果を表2に示す。なお表2に示すポリプロピレン組成物を調製する際に用いた各成分の物性を表1に示す。

【0076】

【表2】

(9)

表 2

|   | 実施例 1                            | 比較例 1 | 比較例 2 | 実施例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|---|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 組 | (A) PP-A<br>PP-B<br>PP-C<br>PP-D | 7 5   | 7 0   | 8 0   | 7 5   | 7 5   | 7 5   | 7 5   | 7 5   | 7 5   |
|   | (B-1) EBR-1                      | 2 5   |       | 1 5   |       |       | 2 5   | 2 5   | 2 5   | 2 0   |
| 成 | (C) PER-1                        |       |       | 2 0   | 1 0   | 1 0   |       |       |       |       |
|   | EBR-2<br>EPR<br>PE<br>タルク        |       | 3 0   |       | 1 5   | 3 0   |       |       |       | 5     |
|   | MFR (g/10分)                      | 1 6   | 1 3   | 1 6   | 1 6   | 1 6   | 1 5   | 1 8   | 1 5   | 1 4   |
|   | I Z (kg・cm/cm)                   | 1 2   | 1 2   | 1 2   | 1 5   | 8     | 1 4   | 1 4   | 6 0   | 1 5   |
|   | FM (kg/cm <sup>2</sup> )         | 12500 | 10500 | 11000 | 12000 | 13000 | 13500 | 16000 | 14000 | 14000 |

【0077】

【表3】

(10)

表2 (続き1)

|        |                                  | 実施例7  | 比較例5     | 実施例8  |
|--------|----------------------------------|-------|----------|-------|
| 組<br>成 | (A) PP-A<br>PP-B<br>PP-C<br>PP-D | 60    | 60       | 75    |
|        | (B-1) EBR-1                      | 22    |          | 20    |
|        | (C) PER-1                        |       |          |       |
|        | EBR-2<br>EPR<br>タルク              | 20    | 20<br>20 | 5     |
|        | MFR (g/10分)                      | 17    | 14       | 18    |
|        | I Z (Kg・cm/cm)                   | 35    | 20       | 30    |
|        | FM (kg/cm <sup>2</sup> )         | 24500 | 24500    | 15500 |

【0078】

【表4】

表2 (続き2)

|        |                                  | 実施例9  | 実施例10 | 実施例11 |
|--------|----------------------------------|-------|-------|-------|
| 組<br>成 | (A) PP-A<br>PP-B<br>PP-C<br>PP-D | 75    | 75    | 60    |
|        | (B-2) EOR                        | 25    | 15    | 20    |
|        | (C) PER-1                        |       | 10    |       |
|        | EBR-2<br>EPR<br>タルク              |       |       | 20    |
|        | MFR (g/10分)                      | 18    | 18    | 18    |
|        | I Z (Kg・cm/cm)                   | 12    | 15    | 30    |
|        | FM (kg/cm <sup>2</sup> )         | 12000 | 12000 | 24000 |

(11)

|  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| 【手続補正書】                                  |                                   |
| 【提出日】平成5年6月24日                           | スパン間 100mm                        |
| 【手続補正1】                                  | 曲げ速度 2mm/分                        |
| 【補正対象書類名】明細書                             | (3) アイゾット衝撃強度 (IZ)                |
| 【補正対象項目名】0059                            | ASTM D256に準拠した                    |
| 【補正方法】変更                                 | 温度 23℃                            |
| 【補正内容】                                   | 試験片 12.7 (幅) × 6.4 (厚さ) × 64 (長さ) |
| 【0059】試験片 12.7 (幅) × 6.4 (厚さ) × 127 (長さ) | ノッチは機械加工                          |

---

フロントページの続き

(72)発明者 杉 正 浩  
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内